






RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES

Patent number: WO03040160
Publication date: 2003-05-15
Inventor: STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Classification:
- international: **C07F15/00; H01L51/30; C07F15/00; H01L51/05;** (IPC1-
7); C07F15/00; C09K11/06; H01L51/20
- european: C07F15/00N3; C07F15/00N6; H01L51/30M6;
H01L51/30M6B
Application number: WO2002EP12416 20021107
Priority number(s): DE20011055064 20011109

Also published as:

 EP1448577 (A1)
 US2005176958 (A1)
 DE10155064 (A1)
 CN1602313 (A)

Cited documents:

 XP002199390

Report a data error here

Abstract of WO03040160

The invention relates to novel organometallic compounds, which are phosphorescence emitters. Compounds of this type can be used as active components (functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry. The inventive compounds are defined by the formulae (I), (Ia), (II) and (IIa).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040160 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07F 15/00,
C09K 11/06, H01L 51/20

SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,
68519 Viernheim (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE];
Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12416

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. November 2002 (07.11.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 064.2 9. November 2001 (09.11.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).



WO 03/040160 A1

(54) Title: RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: RHODIUM- UND IRIIDIUM-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel organometallic compounds, which are phosphorescence emitters. Compounds of this type can be used as active components (functional materials) in a series of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry. The inventive compounds are defined by the formulae (I), (Ia), (II) and (IIa).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die Formeln (I), (Ia), (II) und (IIa) beschrieben.

Beschreibung

Rhodium- und Iridium-Komplexe

- 5 Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.
- 10 Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma
- 15 Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.
- Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der
- 20 Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6].
- Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache
- 25 Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier
- 30 insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tri-Formylierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen (gemäß Verbindungen (I) oder (II)), die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein, da die Aldehydfunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneidern der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So sind hier – ausgehend von den genannten Strukturen – typische -C=C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Wittig- oder Wittig-Horner-Reaktion), oder auch C-Heteroatom-Verknüpfungsreaktionen (z. B. für C=N: Imin- bzw. Schiffsche-Basen-Bildung) möglich, um damit die formylierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.

5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tri-formylierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Diese gilt insbesondere für die Formylierung aromatischer - an das Metallzentrum gebundener - Liganden, d. h. der Formylierung am Metall-Komplexes. Ein Vergleich mit dem Stand der Technik ist dementsprechend nicht möglich. Die effiziente Darstellung und Verfügbarkeit dieser Aldehyde als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Es wurde überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (I) oder (II) - gemäß Schema 1 - ausgehend von den tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (III) bzw. (IV) und einem Formylierungsgagens

bestehend aus einem Formamid und einem anorganischem bzw. organischem Säurehalogenid bzw. einem Dihalogenether und einer Lewissäure unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Formylierungsagens zu den Verbindungen (III) bzw. (IV), sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 70 - 90 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1 -4).

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus:

Erstens ist die selektive 5'-Mono-, 5',5''-Di- und 5',5'',5'''-Tri-Formylierung unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert sie aus der Aktivierung, die die zum Rhodium- bzw. Iridium-Atom para-ständige Position durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Position gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Formylierung, wird durch den Einsatz milder Formylierungsagentien gezielt ausgenutzt.

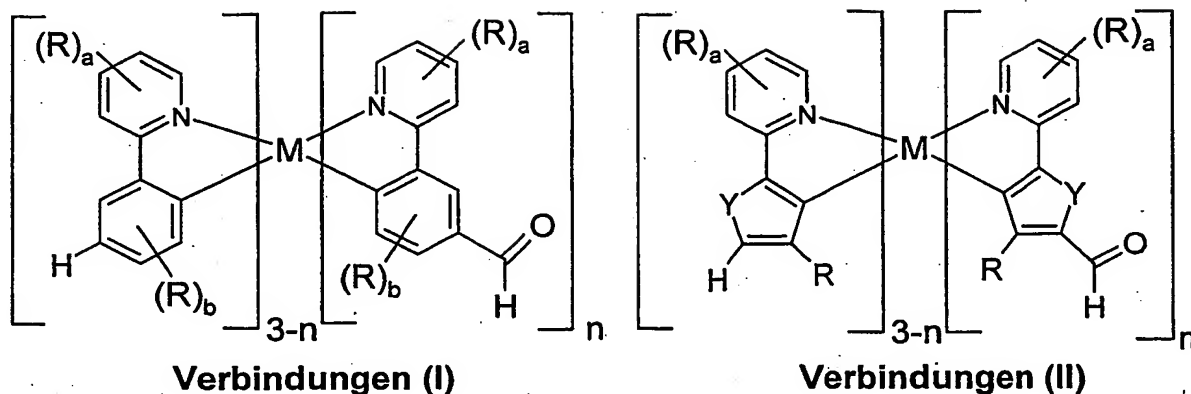
Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Formylierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der Eisentriade.

Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen, ohne aufwendige chromatographische Reinigung, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in opto-elektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (I) und (II) gemäß Schema 1,

Schema 1:

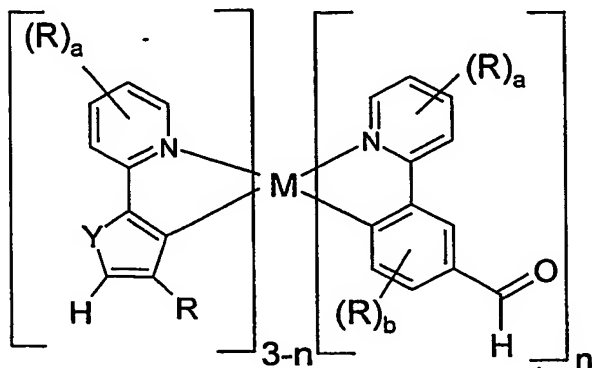


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

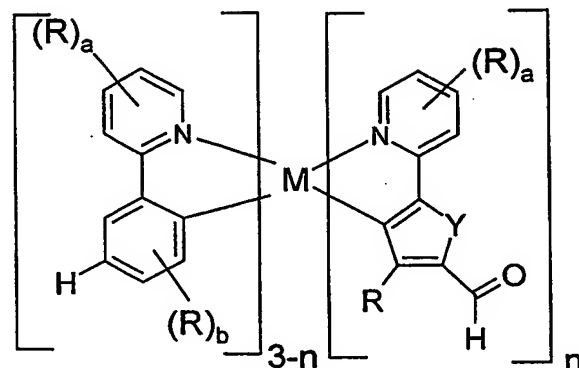
- | | | |
|----|-----------------------------------|--|
| 5 | M | Rh, Ir |
| | Y | O, S, Se |
| | R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am |
| 10 | | |
| 15 | | selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| | R ¹ und R ² | sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, |
| 20 | a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, |
| | b | ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1. |
| | n | ist 1, 2 oder 3 |

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von

Verbindungen (II) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (Ia) und (IIa) beschrieben:



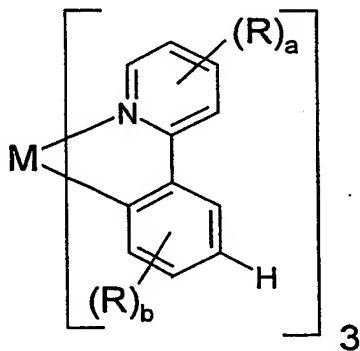
Verbindungen (Ia)



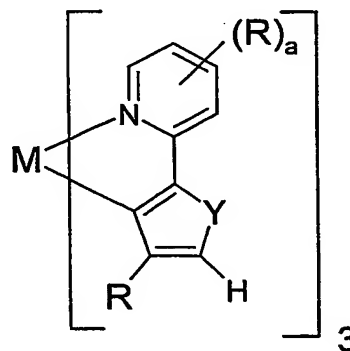
Verbindungen (IIa)

- 5 wobei die Symbole und Indizes die unter den Formel (I) und (II) genannten Bedeutungen haben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) bzw. (II), durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



Verbindungen (III)



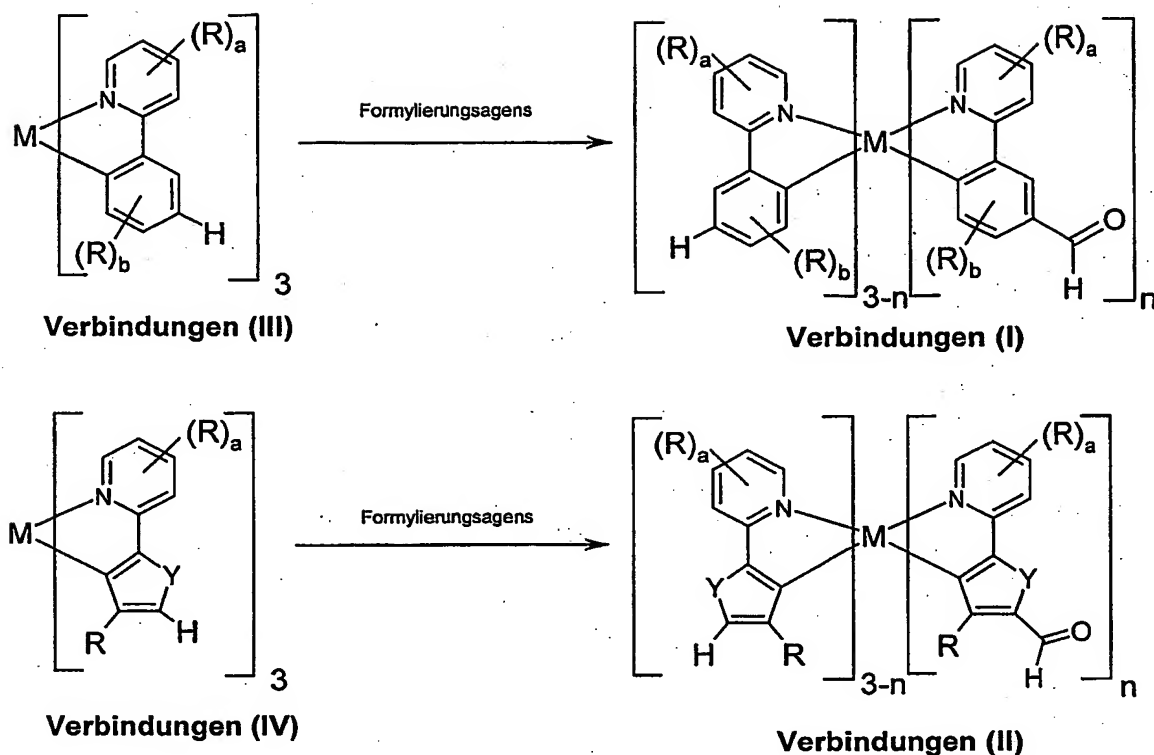
Verbindungen (IV)

10 worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die oben genannten Bedeutungen haben, mit Formylierungsagentien.

Die Verbindungen (III) und (IV) sind beispielsweise aus der Anmeldung WO 02/060910 bekannt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 2 erläutert:

Schema 2:



Erfindungsgemäße Formylierungsagentien sind Formamide und ein anorganisches bzw. organisches Säurehalogenid im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 100 : 1, so z.B. N-Methyl-formamid (MFA), N,N-Dimethyl-formamid (DMF), N-Methyl-formanilid in Kombination mit Phosphoroxidtrichlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Oxalylchlorid.

Diese Formylierungsagentien werden nachfolgend Formylierungsagentien (1) genannt. Bei Angabe von stöchiometrischen Verhältnissen dieser Formylierungsagentien (1) zu anderen Verbindungen ist die molare Menge an anorganischem bzw. organischem Säurehalogenid im Gemisch aus Formamid und Säurehalogenid Bezugsbasis.

Weitere erfindungsgemäße Formylierungsagentien sind organische Dihalogens-methyl-ether und Lewissäuren im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 4, so z.B. 1,1-Dichlor-methoxy-methan, -ethan, -propan bzw. -butan in Kombination mit Titan(IV)chlorid, Zinn(IV)chlorid oder Aluminium(III)chlorid.

Diese Formylierungsagentien werden nachfolgend Formylierungsagentien (2) genannt.

Bei Angabe von stöchiometrischen Verhältnissen dieser Formylierungsagentien (2) zu anderen Verbindungen ist die molare Menge an Dihalogen-methyl-ether

5 Bezugsbasis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien (1) oder (2) zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 1 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 1$. Dies ist ein überraschendes und

10 nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien (1) oder (2) zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 2$. Dies ist ein überraschendes und

15 nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien (1) oder (2) zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 3 : 1 bis 100 : 1 selektiv zu den Verbindungen (I) oder (II) mit $n = 3$. Dies ist ein

20 überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g.

25 Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind bei Anwendung der Formylierungsagentien (1) zum einen die Formamide selbst, die sowohl als Bestandteil des Formylierungsagens als auch als Reaktionsmedium dienen. Zum

30 anderen können weitere Co-Solventien wie Ether so z. B. Diethylether, Di-*n*-butylether, Methyl-*tert*-butylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform oder 1,2-Dichlorethan und nicht reaktive aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, o-, m-, p-Dichlorbenzol

oder Mischungen dieser, Toluol, o-, m-, p-Xylol oder Mischungen dieser eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind bei Anwendung der Formylierungsagentien (2) aprotische Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Schwefelkohlenstoff.

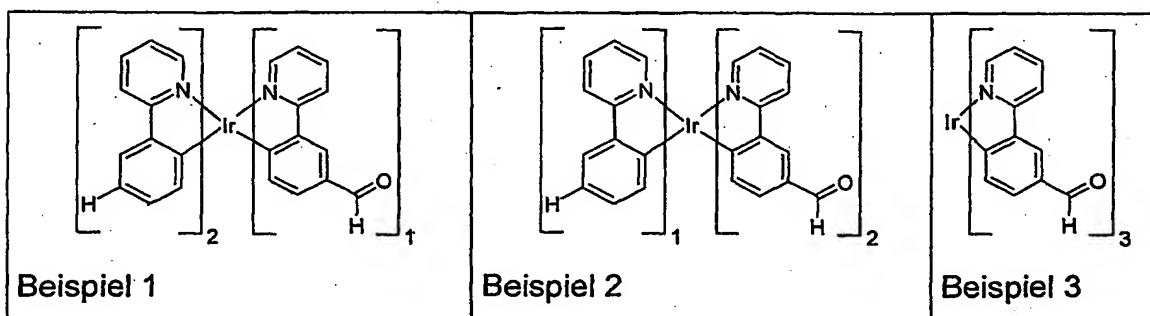
Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von -10°C bis 120°C , bevorzugt bei 0°C bis 100°C , ganz bevorzugt bei 0°C bis 80°C durchgeführt.

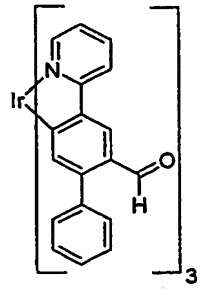
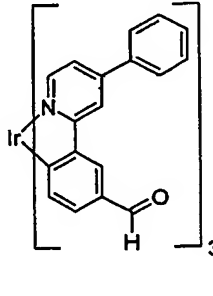
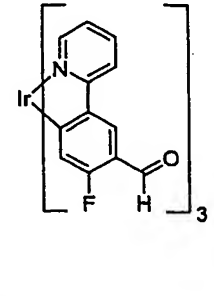
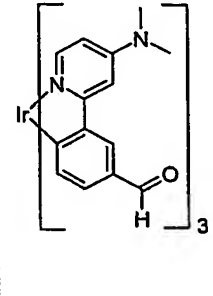
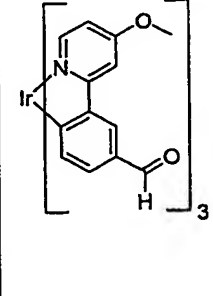
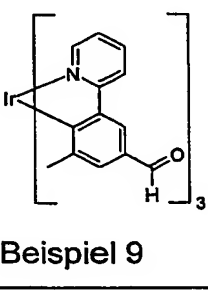
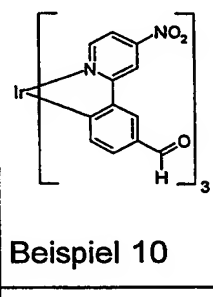
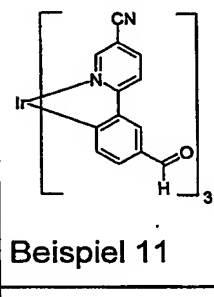
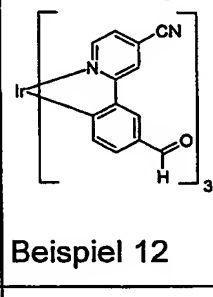
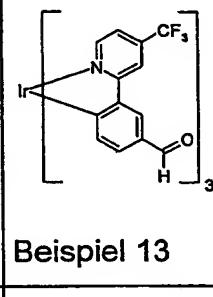
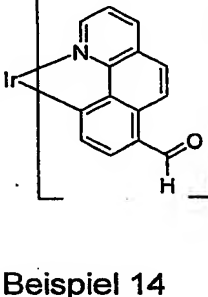
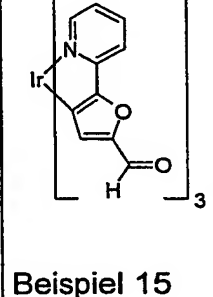
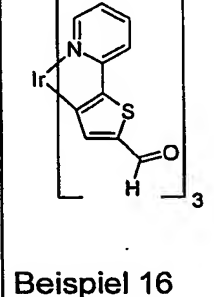
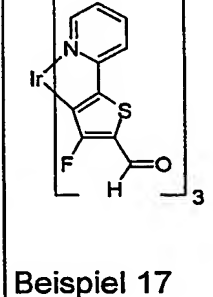
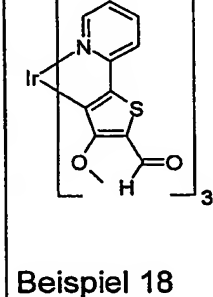
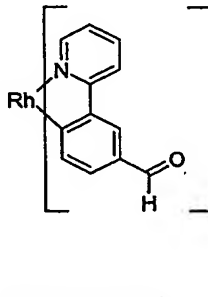
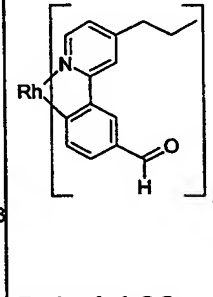
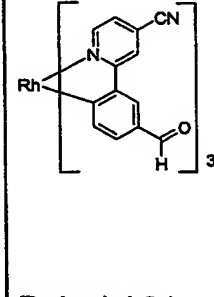
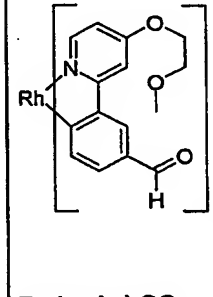
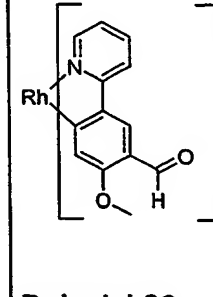
Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (III) bzw. Verbindungen (IV) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l , besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.5 mol/l .

Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 60 h.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I) bzw. (II) herstellen.



				
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
				
Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
				
Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
				
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können nun beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter Homo- oder Copolymere Verwendung finden. So können sie u. a. in lösliche

Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A-707020, EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sowie deren Homo- und Copolymere sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-707020 und EP-A-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene sowie deren Homo- und Copolymere sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sowie deren Homo- und Copolymere sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sowie deren Homo- und Copolymere sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die oben genannten Polymere können in elektronischen Bauteilen, wie organische Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen Farbfilter für Liquid-Crystal-Displays oder organischen Photorezeptoren, Verwendung finden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen natürlich auch durch die beispielsweise in der Einleitung genannten Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Phosphonium-Salzen bzw. Phosphonaten gem. Wittig bzw. Wittig-Horner oder mit Aminen unter Wasserabspaltung zu Iminen bzw. Schiffchen-Basen zu nennen.

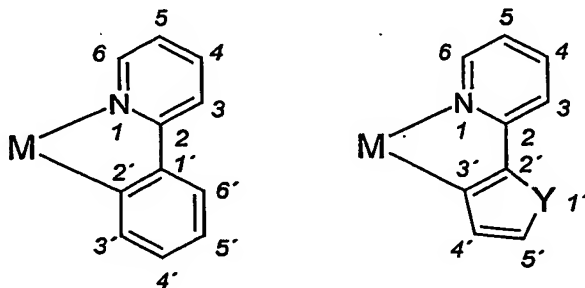
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch formylierten tris-ortho-metallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre und Verwendung trockener Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von der Fa. ALDRICH [N,N-Dimethylformamid, Phosphoroxidtrichlorid, 1,1-Dichlormethyl-methylether, Zinn(IV)chlorid] bezogen. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) wurde wie in der Anmeldung WO 02/060910 beschrieben dargestellt.

Numerierungsschema für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale [nach: C. Coudret, S. Frayssé, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:

Schema 3:



Beispiel 1: *fac*-Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-[2-(2-pyridinyl-κN)(5-formylphenyl)-κC]-iridium(III)

80 ml N,N-Dimethyl-formamid wurden unter Rühren während 5 min. tropfenweise mit 1.53 g = 930 μl (10 mmol) Phosphoroxidtrichlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde diese Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. In diese Mischung trug man auf einmal 6.548 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) ein und erhitze die gelbe Suspension auf 80°C. Nach 40 h Rühren bei

80°C ließ man die tiefrote Lösung auf Raumtemperatur erkalten und goß diese in 300 ml wäßrige 1 N NaOH. Nach 1 h wurde die gelbe Mischung zweimal mit 150 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet.

5 Nach Abfiltrieren und einengen der organischen Phase wurde der erhaltene Feststoff zweimal aus Toluol / Ethanol umkristallisiert und abschließend im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 5.74 g - 5.92 g entsprechend 84.0 - 86.7 %.

10 ¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 9.78 (s, 1H, C(O)H), 8.13 - 8.10 (m, 1 H), 8.02 - 7.99 (m, 2 H), 7.84 - 7.98 (m, 1 H), 7.61 - 7.42 (m, 5 H), 7.16 - 7.14 (m, 1 H), 6.92 - 6.75 (m, 12 H), 6.68 - 6.65 (m, 1 H).

Beispiel 2: *fac*-[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-formylphenyl)-κC]-iridium(III)

15 80 ml N,N-Dimethyl-formamid wurden unter Rühren während 5 min. tropfenweise mit 3.07 g = 1.86 ml (20 mmol) Phosphoroxidtrichlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde diese Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. In diese Mischung trug man auf einmal 6.548 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) ein und erhitze die gelbe Suspension auf 80°C. Nach 40 h Rühren bei

20 80°C ließ man die tiefrote Lösung auf Raumtemperatur erkalten und goß diese in 300 ml wäßrige 1 N NaOH. Nach 1 h wurde die gelbe Mischung zweimal mit 150 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet.

25 Nach Abfiltrieren und Einengen der organischen Phase wurde der erhaltene Feststoff zweimal aus Toluol / Ethanol umkristallisiert und im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 5.79 g - 6.02 g entsprechend 81.4 - 84.7 %.

30 ¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 9.82 (s, 2 H, C(O)H), 8.13 - 8.10 (m, 2 H), 8.02 - 7.99 (m, 1 H), 7.84 - 7.98 (m, 2 H), 7.61 - 7.42 (m, 3 H), 7.16 - 7.14 (m, 2 H), 6.92 - 6.75 (m, 10 H), 6.68 - 6.65 (m, 2 H).

Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-formylphenyl)- κ C]-iridium(III)

200 ml N,N-Dimethyl-formamid wurden unter Rühren und Eiskühlung während 30 min. tropfenweise mit 61.33 g = 37.3 ml (400 mmol) Phosphoroxidtrichlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde diese Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. In diese Mischung trug man auf einmal 6.548 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) ein und erhitze die gelbe Suspension auf 80°C. Nach 16 h Rühren bei 80°C ließ man die tief rote Lösung auf Raumtemperatur erkalten und goß diese in eine gut gerührte Mischung aus 100 ml Ethanol und 800 ml wäßrige 1 N NaOH. Nach 10 h wurde der gelbe feinkristalline Niederschlag abgesaugt (P 3), fünfmal mit 50 ml Wasser und einmal mit 20 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Toluol / Ethanol wurde der Feststoff im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 5.92 g - 6.16 g entsprechend 80.1 - 83.3 %.

¹HNMR (CDCl₃): [ppm] = 9.87 (s, 3 H, C(O)H), 8.18 (d, 3 H, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H6'), 8.08 (br. dd, 3 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H6), 7.75 (ddd, 3 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H5), 7.51 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, H3), 7.03 (ddd, 3 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H4), 7.25 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H4'), 6.98 (d, 3 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H3').

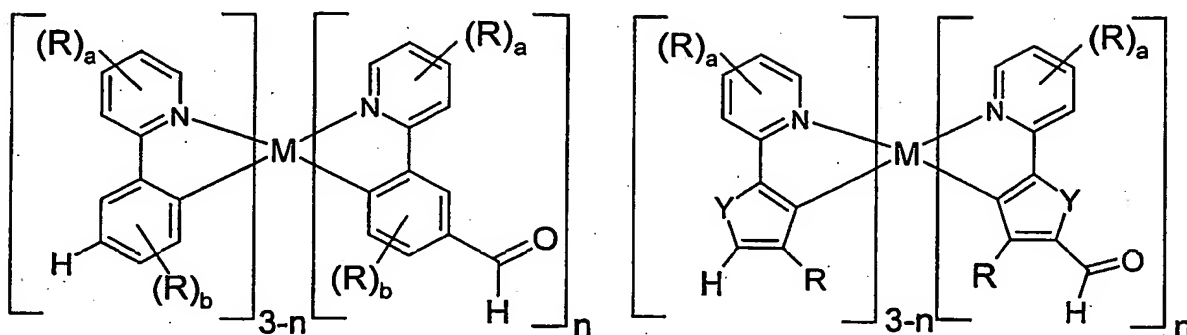
Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-formylphenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine auf 0°C gekühlte Suspension von 6.548 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 500 ml Dichlormethan wurde mit 60 ml 1 M Zinn(IV)chlorid-Lösung in Dichlormethan (60 mmol) und anschließend mit 3.45 g = 2.7 ml (30 mmol) 1,1-Dichormethyl-methylether tropfenweise versetzt. Man ließ die rot-braune Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte sie weitere 45 min. Nach Hydrolyse durch Zugabe von 200 g Eis wurde die organische Phase abgetrennt, 3mal mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Einengen der organischen Phase wurde der gelbe Feststoff zweimal aus Toluol / Ethanol umkristallisiert und im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0% nach ¹H-NMR - betrug 5.51 g - 5.78 g entsprechend 74.5 - 78.2 %.

¹HNMR (CDCl₃), siehe Beispiel 3.

Patentansprüche:

1. Verbindung gemäß Formel (I) und (II),



Verbindungen (I)

Verbindungen (II)

5 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M ist gleich Rh, Ir

Y ist gleich oder verschieden O, S, Se

10 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am
15 selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

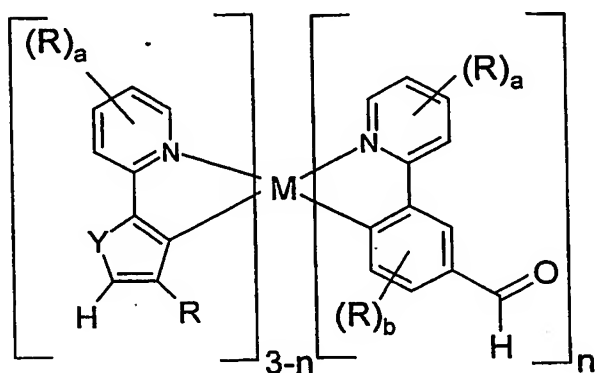
20 R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

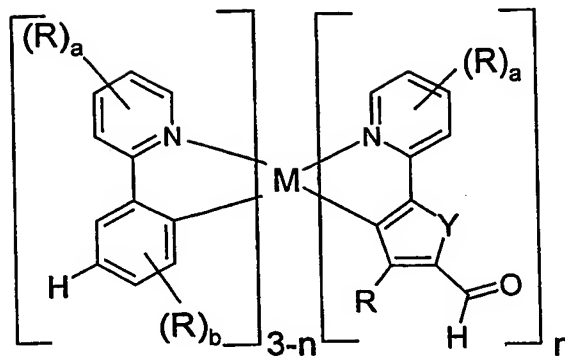
b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

n ist 1, 2 oder 3.

2. Verbindung gemäß Formel (Ia) und (IIa)



Verbindungen (Ia)

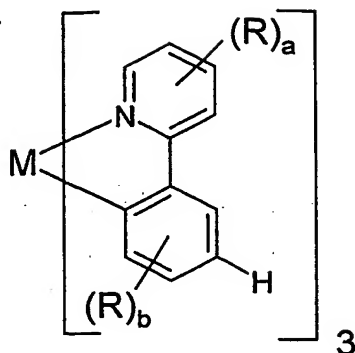


Verbindungen (IIa)

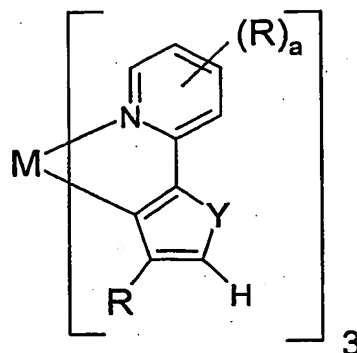
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 5 M ist gleich Rh, Ir
- Y ist gleich oder verschieden O, S, Se
- 10 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am
- 15 selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- 20 a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,
- b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.
- n ist 1, 2 oder 3.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1,
25 durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



Verbindungen (III)



Verbindungen (IV)

worin M und die Reste und Indizes Y, R, a, und b die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Formylierungsagentien.

- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Formylierungsagentien Formamide und ein anorganisches bzw. organisches Säurehalogenid im Verhältnis 1 : 1 bis 100 : 1 verwendet werden.
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Formamid N-Methyl-formamid (MFA), N,N-Dimethyl-formamid (DMF), N-Methyl-formanilid verwendet werden.
- 15 6. Verfahren gemäß Anspruch 4 und/oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische bzw. organische Säurehalogenide Phosphoroxidtrichlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Oxalylchlorid verwendet werden.
- 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Formylierungsagentien organische Dihalogen-methyl-ether und Lewissäuren im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 4 verwendet werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihalogen-methyl-ether 1,1-Dichlor-methoxy-methan, -ethan, -propan oder -butan verwendet werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lewisäuren Titan(IV)chlorid, Zinn(IV)chlorid oder Aluminium(III)chlorid verwendet werden.

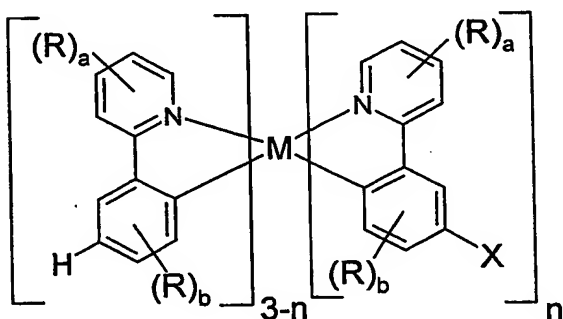
10. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4 oder 7 zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 1 : 1 verwendet wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4 oder 7 zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 2 : 1 verwendet wird.

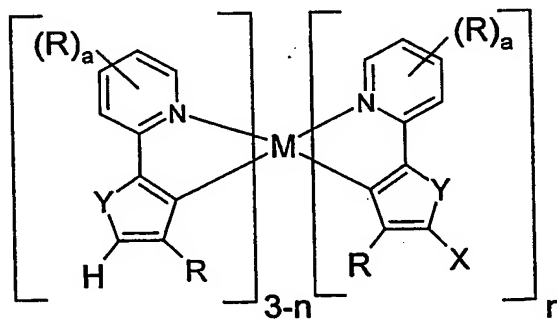
12. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Formylierungsagentien gemäß den Ansprüchen 4 oder 7 zu den Verbindungen (III) oder (IV) von 3 : 1 bis 100 : 1 verwendet wird.

13. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels ¹H-NMR bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

14. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) und/oder (II)

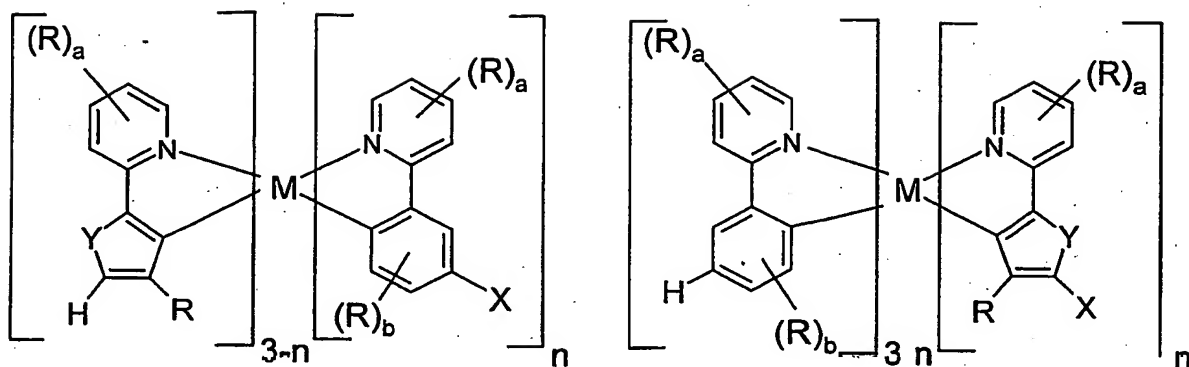


Verbindungen (I)



Verbindungen (II)

und/oder der Formel (Ia) und/oder (IIa)



Verbindungen (Ia)

Verbindungen (IIa)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M ist gleich Rh, Ir

Y ist gleich oder verschieden O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2,

b ist gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

n ist 1, 2 oder 3 und

X eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

15. Polymere gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole und Polythiophene ausgewählt ist.

5 16. Polymere gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Homo- oder Copolymer ist.

17. Polymere gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

10

18. Elektrisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17.

15

19. Bauteil gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine organische Leuchtdiode (OLEDs), eine organische integrierte Schaltung (O-ICs), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (OFETs), einen organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), eine organische Solarzelle (O-SCs), eine organische Laserdiode (O-Laser), einen organischen Farbfilter für Liquid-Crystal-Displays oder einen organischen Photorezeptoren handelt.

20

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BALDO, M.A. ET AL.: "very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 75, 1999, pages 4-6, XP002199390 cited in the application the whole document	1

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☐

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2003

Date of mailing of the international search report

05/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07F C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BALDO, M.A. ET AL.: "very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 75, 1999, Seiten 4-6, XP002199390 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L